

## 2P13 修飾したチタノシリケート触媒を用いた直接法プロピレンオキシド合成

(JCI1・住友化学工業(株)石油化学品研究所) ○阿部川 弘明・石野 勝

修飾したチタノシリケート触媒を用いたプロピレンと過酸化水素からのプロピレンオキシド合成反応について検討した。従来該反応にはTS-1触媒が有効である事が知られているが、Ti-MWW触媒でも高い触媒活性が発現した。更に、シリル化したTi-MWW触媒をメタノール/水溶媒で用いた場合、触媒活性およびプロピレンオキシド選択性が著しく向上する事が分った。プロピレンオキシド・過酸化水素・Ti-MWW触媒・シリル化

### 1. 緒言

プロピレンオキシド(PO)製造は、塩素を用いるクロロヒドリン法あるいは有機化酸化物を用いるハルコン法で工業化されている。しかし、過酸化水素とプロピレンから効率良くPOを製造できれば、併産物も無く、環境的にもエネルギー的にも魅力あるプロセスとなる可能性がある。即ち、過酸化水素とプロピレンから効率良くPOを製造可能な触媒が出来れば、過酸化水素水はもちろん、水素/酸素からのin-situ過酸化水素によるPO製造プロセスへの適用も期待できる。

過酸化水素とプロピレンからPOを製造するのに有効な触媒として、MFI構造を有するチタノシリケート触媒であるTS-1触媒が知られている。しかし、その性能は未だ十分でない。そこで、酸素10員環チャンネルと酸素12員環のスーパーケージを有するMWW構造のゼオライトで、大きな外表面積を持ち、新たなオレフィンのエポキシ化触媒として注目されるTi-MWW触媒<sup>1)</sup>を中心に検討を行った。

### 2. 実験

Ti-MWW触媒は、既報<sup>1)</sup>に従って調製された触媒を用いた。修飾は、Ti-MWW触媒を、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンを用いてトルエン溶媒中で1.5hリフラックスさせることでシリル化を行った。更に、ろ別、洗浄後、120℃で減圧乾燥し、シリル化Ti-MWW触媒を得た。

反応は、攪拌機を具備した50mlステンレス製オートクレーブを用い、触媒、溶媒および過酸化水素水を仕込んだ後、氷浴上でプロピレンを仕込み、窒素で2MPa-Gに昇圧した後、40℃の湯浴上に移す事で、反応を行った。

生成物の分析は、ガスは有機溶媒に吸収させ、液は触媒を分離し、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。未反応の過酸化水素は、滴定により定量した。

### 3. 結果と考察

Ti-MWW触媒を用いてメタノール/水混合溶媒(5

0wt%/50wt%)で反応を行ったところ、表1に示すように比較的高い触媒活性が発現した。更にシリル化により修飾したTi-MWW触媒を用いる事により、表1に示すように大幅な触媒活性の向上およびPO選択率の向上が見られた。これは、シリル化により触媒表面の疎水性が向上し、グリコール類の生成が抑制されたためと考えられる。

また、TS-1触媒を用いたメタノール/水混合溶媒で反応では、 $H_2O_2$ とプロピレンの反応速度は(1)式のように $H_2O_2$ 濃度に比例する事が知られている<sup>2)</sup>が、図1に示すようにTi-MWW触媒でも同様に反応速度は $H_2O_2$ 濃度に比例する結果となった。

$$dC_{H_2O_2}/dt = -k \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{catal} \quad \dots (1)$$

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構と財団法人化学技術戦略推進機構による「次世代化学プロセス技術開発」の一環として実施した。

表1 Ti-MWW触媒のシリル化の効果

触媒	溶媒	触媒活性 <sup>※1</sup>	PO選択率 <sup>※2</sup>	$H_2O$ 転化率 <sup>※3</sup>
Ti-MWW	メタノール/水	0.148	91.7	9.3
シリル化Ti-MWW	メタノール/水	0.335	98.0	21.5

※1 触媒活性: PO生成活性 (mol-PO-g-cat<sup>-1</sup>-h<sup>-1</sup>)

反応条件: バグ反応 40℃, 1h, 3MPa-G,  $C_1$ : 238mmol,  $H_2O_2$  18mmol, 触媒 0.01g, 溶媒 12.1g (メタノール/水=50wt%/50wt%)

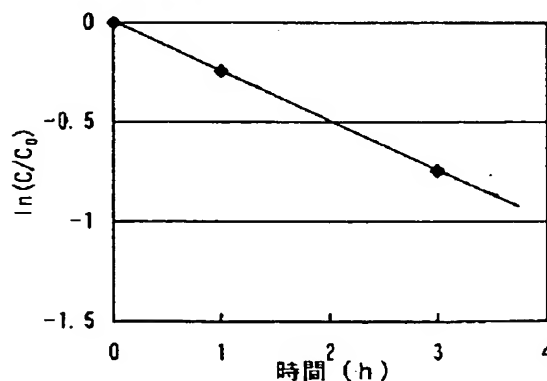


図1 シリル化Ti-MWW触媒を用いた場合の過酸化水素残存率の経時変化

反応条件: 表1と同じ。

C/C<sub>0</sub>: 溶媒中の過酸化水素の初期濃度に対する残存率

1) P. Wu, T. Tatumi, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Phys. Chem. B* 105, 2897-2905, (2001)

2) G. F. Thiele, E. Roland, *J. Mol. Catal., A: Chemical* 117, 351-356, (1997)

ISSN 1343-9936

第 8 9 回 触 媒 討 論 会  
討 論 会 A 予 稿 集

平成14年

3月23日(土)・24日(日)

神 奈 川 大 学  
(横 浜 キ ャ ン パ ス)

共 催

触媒学会・日本化学会関東支部

第89回触媒討論会  
討論会A予稿集  
平成14年3月20日発行

発行者 触媒学会  
発行所 〒141-0022  
東京都品川区東五反田5-21-13  
新池田山マンション 302号  
触媒学会  
電話：03-3444-2126

印刷所 〒116-0013  
東京都荒川区西日暮里5-9-8  
三美印刷株式会社  
電話：03-5604-7031